

(11)Publication number : 2003-129268

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int. Cl.

C25C 3/28

C22B 5/04

C22B 34/12

C25C 7/00

(21)Application number : 2001-319467

(71)Applicant : ONO KATSUTOSHI  
SUZUKI RYOSUKE

(22)Date of filing : 17.10.2001

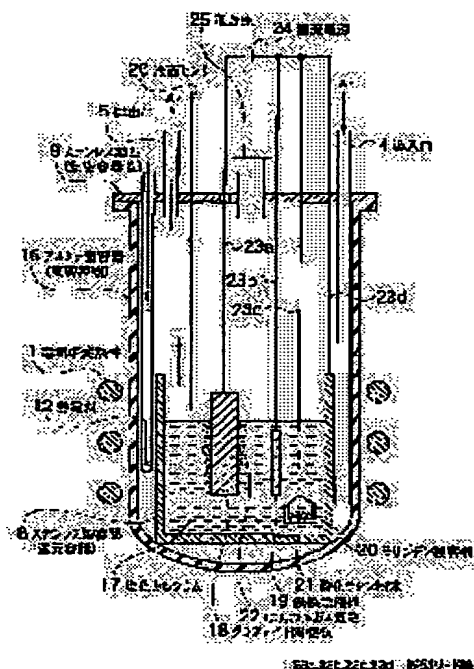
(72)Inventor : ONO KATSUTOSHI  
SUZUKI RYOSUKE

## (54) METHOD FOR SMELTING METALLIC TITANIUM AND SMELTER THEREFOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for smelting highly pure metallic titanium efficiently in high mass productivity.

**SOLUTION:** The smelter has a stainless steel container 8 that holds a calcium chloride bath 17; an alumina container 16 that holds the container 8; a stainless steel cover 9 that shuts the opening of the container 16; an electric furnace heating element 1 that heats the bath 17; and an argon gas inlet 4 and an argon gas outlet 5 formed in the cover. A graphite anode plate 18, an iron cathode plate 19, and a molybdenum container 20 are inserted into the inside of the bath 17. The molybdenum container 20 holds a titanium powder 21. An iron lead wire 23a is connected to the anode plate 18, while an iron lead wire 23b is connected to the cathode plate 19. An electrolysis voltage is applied between the plates 18 and 19 from a direct current source 24 through the lead wires 23a and 23b.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-129268

(P2003-129268A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 2 5 C 3/28		C 2 5 C 3/28	4 K 0 0 1
C 2 2 B 5/04		C 2 2 B 5/04	4 K 0 5 8
	34/12	34/12	1 0 2
C 2 5 C 7/00	3 0 2	C 2 5 C 7/00	3 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-319467(P2001-319467)

(22) 出願日 平成13年10月17日 (2001. 10. 17)

(71) 出願人 596082046

小野 勝敏

東京都目黒区自由が丘 3-16-8

(71) 出願人 501405029

鈴木 亮輔

京都府京都市左京区岩倉三宅町247-8

(72) 発明者 小野 勝敏

京都府京都市左京区下鴨北芝町33-3

(72) 発明者 鈴木 亮輔

京都府京都市左京区岩倉三宅町247-8

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外 7 名)

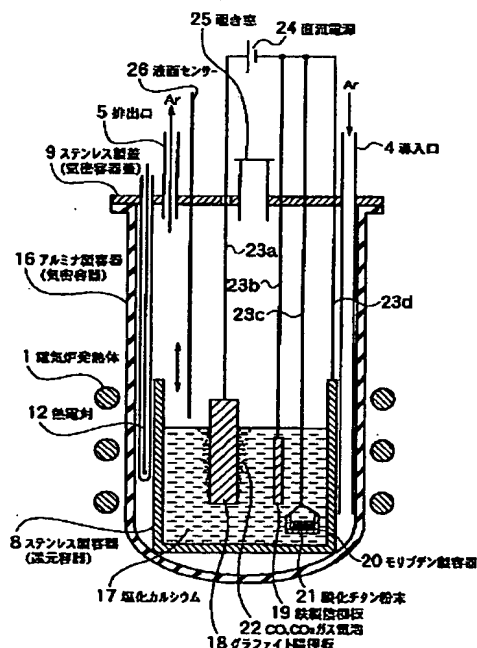
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属チタンの精錬方法及び精錬装置

(57) 【要約】

【課題】 能率よく、量産性に優れた高純度の金属チタンの精錬方法を提供する。

【解決手段】 塩化カルシウム浴 17 を収納するステンレス製容器 8、ステンレス製容器 8 を収納するアルミナ製容器 16、アルミナ製容器 16 の開口部を閉じるステンレス製蓋 9、塩化カルシウム浴 17 を加熱する電気炉発熱体 1、ステンレス製蓋 9 に設けられたアルゴンガス導入口 4 及びアルゴンガス排出口 5 を有する。塩化カルシウム浴 17 の内部に、グラファイト陽極板 18、鉄製陰極板 19 及びモリブデン製容器 20 を挿入している。モリブデン製容器 20 の内部には、酸化チタン粉末 21 が収納されている。グラファイト陽極板 18 には鉄製リード線 23a が、鉄製陰極板 19 には鉄製リード線 23b が接続されている。鉄製リード線 23a、23b を介して、直流電源 24 により、グラファイト陽極板 18 と鉄製陰極板 19 との間に電解電圧が印加される。



23a、23b、23c、23d: 鉄製リード線

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 還元容器の内部に塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) と酸化カルシウム (CaO) の混合試料を収納し、該混合試料を加熱して、熔融塩を用意するステップと、

前記熔融塩を電気分解し、熔融塩化カルシウムの中にカルシウムイオン及び電子を生成させた強還元性熔融塩をつくるステップと、

前記強還元性熔融塩の内部に酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) を供給し、該酸化チタンを前記カルシウムイオン及び電子により還元・脱酸し、金属チタンを生成するステップとを含むことを特徴とする金属チタンの精錬方法。

【請求項2】 前記酸化チタンを前記強還元性熔融塩の内部に連続的に供給し、前記強還元性熔融塩の底部に沈降した前記金属チタンを前記還元容器の底部からスラリーとして、重力により連続的に外部に抜き取ることを特徴とする請求項1に記載の金属チタンの精錬方法。

【請求項3】 前記還元容器の内部に、電解浴容器を収納し、該電解浴容器の内部に前記混合試料を収納し前記強還元性熔融塩とし、前記電解浴容器の内部において前記電気分解を行い、前記混合試料を前記強還元性熔融塩中に連続的に供給することにより、前記電解浴容器から前記強還元性熔融塩を前記還元容器に溢流させ、該溢流した前記強還元性熔融塩に前記酸化チタンを連続的に供給することにより、前記金属チタンを連続的に生成することを特徴とする請求項1又は2に記載の金属チタンの精錬方法。

【請求項4】 還元・脱酸容器内の上段の皿に酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) と塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) との混合試料を収納し、前記還元・脱酸容器内の下段の皿にカルシウム粒を収納するステップと、不活性ガス雰囲気中で前記混合試料及び前記カルシウム粒を加熱し、前記塩化カルシウムを液体塩化カルシウムにし、且つ前記下段の皿の溶解カルシウムから発生するカルシウム蒸気を前記液体塩化カルシウムに溶け込ませ、カルシウムイオンを生成するステップと、前記酸化チタンを前記カルシウムイオンにより還元・脱酸し、金属チタンを生成するステップとを含むことを特徴とする金属チタンの精錬方法。

【請求項5】 塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) と酸化カルシウム (CaO) とからなる熔融塩を収納する還元容器と、該還元容器を収納する気密容器と該気密容器に設けられた前記気密容器の内部に不活性ガスを導入するガス導入手段と、還元容器の内部の前記熔融塩に挿入される陽極板及び陰極板とを含み、前記熔融塩を電気分解して生成された強\*

\*還元性熔融塩の内部に酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) を供給

し、該酸化チタンを前記強還元性熔融塩中で還元・脱酸し、金属チタンを生成することを特徴とする金属チタンの精錬装置。

【請求項6】 前記還元容器の底部に、前記強還元性熔融塩の底部に沈降する前記金属チタンを連続的に外部に抜き取るための開口部と、

該開口部に挿入され、外部より駆動可能な排出ストッパーとを更に備えることを特徴とする請求項5に記載の金属チタンの精錬装置。

【請求項7】 前記還元容器の内部に、更に電解浴容器を備え、

該電解浴容器の内部に前記熔融塩を収納し、前記熔融塩の原料を前記電解浴容器に連続的に供給し、前記電解浴容器から前記強還元性熔融塩を前記還元容器に溢流させ、該溢流した前記強還元性熔融塩に前記酸化チタンを連続的に供給することにより、前記金属チタンを連続的に生成することを特徴とする請求項5又は6に記載の金属チタンの精錬装置。

【請求項8】 還元・脱酸容器と、

該還元・脱酸容器を収納する気密容器と、

気密容器に設けられた不活性ガス導入手段と、

該還元・脱酸容器の上部を覆う蓋と、

該還元・脱酸容器内に載置された酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) と塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) との混合試料を収納する上段の皿、カルシウム粒を収納する下段の皿と、

前記混合試料及び前記カルシウム粒を加熱する加熱手段とを含み、前記加熱手段による加熱により、前記下段の皿の溶解カルシウムからのカルシウム蒸気が前記液体塩化カルシウムに溶け込むことにより、酸化チタンを還元し、金属チタンを得ることを特徴とする金属チタンの精錬装置。

【発明の詳細な説明】

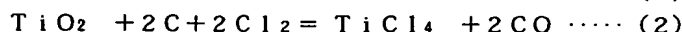
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、量産可能な高純度金属チタンの精錬方法及びそれに用いる精錬装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 金属チタンの製造方法として、図11に工程図を示すクロール法が知られている。

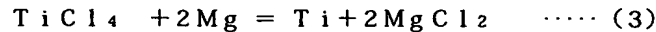
【0003】 (イ) 先ず、第1段階 (ステップS51) として、ステップS101において、流動塩素化をする。即ち、原料である酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) を炭素 (C) と共に塩素ガス (Cl<sub>2</sub>) と1000℃で反応させ、一旦低沸点の四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) に転換する。この転換は次に示す主化学反応により実現される：



次に、ステップS102において、四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) の蒸留精製を行う。四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>)

は沸点が136℃の液体なので蒸留精製を繰り返して鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、バナジウム(V)を除去し、純度を向上させる。

【0004】(ロ) ついで、第2段階(ステップS52)では、ステップS111において四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)



(3)式に示す還元反応で得られるチタンは塊状であるが、気孔性の固体として生成するので、「スポンジチタン」と呼ばれる。副生成物の溶融塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)を抜き取った後においても、スポンジチタンには未反応のマグネシウム(Mg)及び塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)が付着している。したがって、ステップS112において真空分離を行う。真空分離は、容器を真空にし、温度を1000℃以上に上げ両者を蒸発させて除去分離する。還元剤であるマグネシウム(Mg)は反応によって塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)にかかわるので、ステップS113における溶融塩電気分解によって液体マグネシウムと塩素ガスに転換し、再び液体マグネシウムをステップS111における還元へ、塩素ガスをステップS101における酸化チタンの塩素化工程へ戻すことを繰り返すことにより高品質の金属チタンを生産している。

【0005】(ハ) その後、ステップS121における圧縮成形、ステップS122における溶解による第3段階(ステップS53)に移行する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】図11に示すように、これまで主流となっているクロール法による金属チタンの精錬方法では、第1段階での精錬方式がバッチ式である。即ち、ステップS101に用いる反応容器は技術的な制約上、平均8トンのスポンジチタンを3週間のサイクルで生産しているので能率的であるとは言いがたい。又高純度のTiCl<sub>4</sub>は高純度の金属チタンを製造するための代替性のない還元のための基本的な原料であるとされてきたが、生産能率及びエネルギー消費等の面から一体化・連続化において問題が残されている。

【0007】上記問題点を鑑み、本発明は、純度が比較的低く、安価な酸化チタンを材料として用いて、より安価に高純度金属チタンを精錬出来る金属チタンの精錬方法及びそれに用いる精錬装置を提供することを目的とする。

【0008】本発明の他の目的は、連続的な原料の挿入及び排出が可能で、生産性の高く量産に適した金属チタンの精錬方法及び精錬装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を鑑み、本発明の第1の特徴は、(a)還元容器の内部に塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)と酸化カルシウム(CaO)の混合試料を収納し、この混合試料を加熱して、溶融塩を用意するステップと、(b)この溶融塩を電気分解し、溶融塩化

\*iCl<sub>4</sub>)のマグネシウム還元を行う。このマグネシウム(Mg)還元は、鉄製密閉容器に詰めた溶融金属マグネシウムに四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)を滴下し、次の(3)式に示す還元反応を975℃の温度で行う：

カルシウムの中にカルシウムイオンCa<sup>+</sup>及び電子を生成させた強還元性溶融塩をつくるステップと、(c)この強還元性溶融塩の内部に酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を供給し、この酸化チタンをカルシウムイオンCa<sup>+</sup>及び電子により還元・脱酸し、金属チタンを生成するステップとを含む金属チタンの精錬方法であることを要旨とする。

【0010】電子は、電気分解の負極、ならびに負極と等電位の金属製容器から供給される。カルシウム(Ca)はチタン(Ti)中に溶解度をもたないので直接固体チタンが析出する。本発明の第1の特徴に係る還元・脱酸の進行と共に、チタン粒子近傍ではカルシウムイオンCa<sup>+</sup>濃度は減少し、逆に酸化カルシウム濃度(O<sup>2-</sup>イオン濃度)が増加する。更なるカルシウムイオンCa<sup>+</sup>は電解領域から自己拡散又は還元浴の強制流動により供給される。還元に供する酸化チタン粉末は、繰り返し塩とともに還元容器の上部から連続的に投入し、強還元性溶融塩中を沈降する過程で還元と脱酸が行われる。酸化チタン相が金属相に変化する時点から、チタン粒子の合併による粒成長が進行し、還元容器内下部へ沈降して、溶融塩化カルシウム中に粒径0.1~1mmのチタン粒子が高密度で充填したスラリーが蓄積される。

【0011】したがって、本発明の第1の特徴において、酸化チタンを強還元性溶融塩の内部に連続的に供給し、強還元性溶融塩の底部に沈降した金属チタンを還元容器の底部からスラリーとして、重力により連続的に外部に抜き取るようにすれば、高純度の金属チタンが連続的に得られるので、量産性に優れる。又、本発明の第1の特徴において、還元容器の内部に、電解浴容器を収納し、この電解浴容器の内部に混合試料を収納し溶融塩とし、電解浴容器の内部において電気分解を行って強還元性溶融塩を生成した上で、混合試料をこの強還元性溶融塩中に連続的に供給することにより、電解浴容器から強還元性溶融塩を還元容器に溢流させ、この溢流した強還元性溶融塩に酸化チタンを連続的に供給することにより、金属チタンを連続的に生成するようにすれば、高純度の金属チタンが連続的に得られるので、量産性に優れる。

【0012】酸化チタンは古くから塗料・顔料用に世界で大量に生産されている。これらの用途と比較して、本発明の第1の特徴に係る酸化チタンの還元に必要な純度は低くて済むので、より安価に酸化チタンを調達し得る。又、酸化チタンは化学的に安定であるため、海上、陸上を問わず大量輸送が可能である。したがって、本発

明の第1の特徴に係る金属チタンの精錬方法によれば、より安価に高純度金属チタンを大量生産出来る。特に、高純度金属チタンの還元析出形態を粒状とすることができ、連続的な原料の挿入、還元及び排出が可能となり、高能率な金属チタンの量産が可能になる。

【0013】本発明の第2の特徴は、(a)還元・脱酸容器内の上段の皿に酸化チタン( $TiO_2$ )と塩化カルシウム( $CaCl_2$ )との混合試料を収納し、還元・脱酸容器内の下段の皿にカルシウム粒を収納するステップと、(b)不活性ガス雰囲気中で混合試料及びカルシウム粒を加熱し、塩化カルシウムを液体塩化カルシウムにし、且つ下段の皿の溶解カルシウムから発生するカルシウム蒸気を液体塩化カルシウムに溶け込ませ、カルシウムイオン $Ca^{+}$ を生成するステップと、(c)酸化チタンをカルシウムイオン $Ca^{+}$ により還元・脱酸し、金属チタンを生成するステップとを含む金属チタンの精錬方法であることを要旨とする。不活性ガスとしては、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)等の希ガスの他窒素ガス( $N_2$ )等が使用可能である。

【0014】高温では酸化チタン( $TiO_2$ )と塩化カルシウム( $CaCl_2$ )の間に相互溶解度はないので、上部の液体塩化カルシウム( $CaCl_2$ )、下部の固体酸化チタン( $TiO_2$ )粒子層の2層に分かれる。したがって、酸化チタン( $TiO_2$ )は液体の塩化カルシウム( $CaCl_2$ )によって完全に覆われ、気相と遮断される。このため、下段の皿の溶解カルシウム(Ca)から発生したカルシウム(Ca)蒸気が液体塩化カルシウム( $CaCl_2$ )に溶け込み、第1の特徴と同様に、酸化チタン( $TiO_2$ )を還元する。

【0015】本発明の第3の特徴は、(a)塩化カルシウム( $CaCl_2$ )と酸化カルシウム( $CaO$ )とからなる溶融塩を収納する還元容器と、(b)この還元容器を収納する気密容器と、(c)この気密容器に設けられた気密容器の内部に不活性ガスを導入するガス導入手段と、(d)還元容器の内部の溶融塩に挿入される陽極板及び陰極板とを含む金属チタンの精錬装置であることを要旨とする。還元容器の内部の溶融塩に挿入した陽極板及び陰極板との間に電解電圧を印加することにより、溶融塩が電気分解される。そして、この電気分解によって生成した強還元性溶融塩の内部に酸化チタン( $TiO_2$ )を供給すれば、第1の特徴で述べたように、酸化チタンが強還元性溶融塩中で、カルシウムイオン $Ca^{+}$ 及び電子により、還元・脱酸され、高純度の金属チタンが生成する。還元・脱酸に使われる電子は、電気分解の陰極板、ならびに陰極板と等電位の還元容器から供給される。カルシウム(Ca)はチタン(Ti)中に溶解度をもたないので直接固体チタンが析出する。本発明の第3の特徴に係る還元・脱酸の進行と共に、チタン粒子近傍ではカルシウムイオン $Ca^{+}$ 濃度は減少し、逆に酸化

カルシウム濃度(酸素イオン $O^{2-}$ 濃度)が増加する。更なるカルシウムイオン $Ca^{+}$ は電解領域から自己拡散又は還元浴の強制流動により供給される。本発明の第3の特徴に係る酸化チタンの還元に必要な純度は低くて済むので、より安価に酸化チタンを調達し得る。したがって、本発明の第3の特徴に係る金属チタンの精錬装置によれば、より安価に高純度金属チタンを大量生産出来る。特に、高純度金属チタンの還元析出形態を粒状とすることができ、連続的な原料の挿入、還元及び排出が可能となり、高能率な金属チタンの量産が可能になる。

【0016】本発明の第3の特徴において、還元容器の底部に、強還元性溶融塩の底部に沈降する金属チタンを連続的に外部に抜き取るための開口部と、この開口部に挿入され、外部より駆動可能な排出ストッパーとを更に備えるようにすれば、高純度の金属チタンが連続的に得られるので、量産性に優れる。又、本発明の第3の特徴において、還元容器の内部に、更に電解浴容器を備え、この電解浴容器の内部に溶融塩を収納し、溶融塩の原料を電解浴容器に連続的に供給し、電解浴容器から強還元性溶融塩を還元容器に溢流させ、この溢流した強還元性溶融塩に酸化チタンを連続的に供給することにより、金属チタンを連続的に生成するようにすれば、高純度の金属チタンが連続的に得られるので、量産性に優れる。

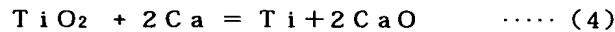
【0017】本発明の第4の特徴は、(a)還元・脱酸容器と、(b)この還元・脱酸容器を収納する気密容器と、(c)気密容器に設けられた不活性ガス導入手段と、この還元・脱酸容器の上部を覆う蓋と、(e)この還元・脱酸容器内に載置された酸化チタン( $TiO_2$ )と塩化カルシウム( $CaCl_2$ )との混合試料を収納する上段の皿、カルシウム粒を収納する下段の皿と、(f)混合試料及びカルシウム粒を加熱する加熱手段とを含む金属チタンの精錬装置であることを要旨とする。本発明の第4の特徴に係る金属チタンの精錬装置においては、加熱手段による加熱すると、酸化チタン( $TiO_2$ )と塩化カルシウム( $CaCl_2$ )の間に相互溶解度はないので、上段の皿においては、上部の液体塩化カルシウム( $CaCl_2$ )、下部の固体酸化チタン( $TiO_2$ )粒子層の2層に分かれる。したがって、上段の皿の上で、酸化チタン( $TiO_2$ )は液体の塩化カルシウム( $CaCl_2$ )によって完全に覆われ、気相と遮断されている。本発明の第2の特徴において述べたように、下段の皿の溶解カルシウム(Ca)から発生したカルシウム(Ca)蒸気が液体塩化カルシウム( $CaCl_2$ )に溶け込み、第1～第3の特徴と同様に、酸化チタン( $TiO_2$ )を還元する。

【0018】

【発明の実施の形態】次に、図面を参照して、本発明の第1及び至第4の実施の形態を説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には同一又は類似の符号を付している。但し、図面は模式的なものであり、

厚みと平面寸法の関係、各容器の容積の関係、容積内に占める物質との比率等は現実のものとは異なることに留意すべきである。したがって、具体的な厚みや寸法は以下の説明を参照して判断すべきものである。又図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることは勿論である。

【0019】（第1の実施の形態）本発明の第1の実施の形態に係る金属チタンの精錬方法は、図1に示すように、還元、電解により粒状チタンを得る第1工程（ステップS11）、粒状チタンの洗浄と乾燥を行う第2工程（ステップS12）、及び粒状チタンの圧縮成形とその溶解によりチタンインゴットを製造する第3の工程（ステップS13）とからなる。更に、還元・電解容器から出される粒状チタンは、塩を付着して持ち出すので、洗浄液を蒸発乾固して第1工程へ戻す塩回収工程（ステッ



詳細には、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）は、後述する（6）式に従い、熔融塩化カルシウムの中のカルシウムイオン  $\text{Ca}^{+}$  及び電子  $e$  により還元・脱酸される。電子  $e$  は、電気分解の負極、ならびに負極と等電位の鉄製容器から供給される。カルシウム（ $\text{Ca}$ ）はチタン（ $\text{Ti}$ ）中に溶解度をもたないので直接固体チタンが析出する。本発明の第1の実施の形態に係る金属チタンの精錬方法はチタン（ $\text{Ti}$ ）を連続的に製造するために、（4）式及び（5）式に示す基本反応を熔融塩化カルシウム（ $\text{CaCl}_2$ ）中で行わせるものである。この還元・脱酸の進行と共に、チタン粒子近傍ではカルシウムイオン  $\text{Ca}^{+}$  濃度は減少し、逆に酸化カルシウム濃度（酸素イオン  $\text{O}^{2-}$  濃度）は増加する。更なるカルシウムイオン  $\text{Ca}^{+}$  は電解領域から自己拡散又は還元浴の強制流動により供給される。一方、酸素イオン  $\text{O}^{2-}$  も同様の機構で電解領域へ移動する。電解領域において酸素イオン  $\text{O}^{2-}$  はグラファイト陽極板上で炭素と反応して  $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$  混合ガスとなり、気泡を形成して強還元性熔融塩中を上昇し系外へ排出される。還元に供する粒径  $1\mu\text{m}$  以下の微粒の酸化チタン粉末は、繰り返し塩とともに容器の上部から連続的に投入し、強還元性熔融塩中を沈降する過程で還元と脱酸が行われる。酸化チタン相が金属相に変化する時点から、チタン粒子の合併による粒成長が進行し、容器内下部へ沈降して、熔融塩化カルシウム中に粒径  $0.1\sim 1\text{mm}$  のチタン粒子が高密度で充填したスラリーが蓄積される。このスラリーは排出管を通して重力により連続的に外部へ抜き取られる。

【0021】（ロ）第2工程（ステップS12）：第1工程で得られた粒状チタンからなるスラリーを冷却した後、ステップS2で、水中に投下して攪拌すると、塩化カルシウム分は水中に溶解し、酸化カルシウム分は水酸化カルシウムに変化して水中に懸濁し、チタン粒子は沈降する。水槽底部に堆積する粒状チタンを連続的に抜き

\*ブS5）を有する。

【0020】（イ）第1工程（ステップS11）：ステップS1における酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）の還元と還元剤の電解による再生は、 $800\sim 1000^\circ\text{C}$  の温度で同一の熔融塩化カルシウム媒体中で同時に行う。酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）を還元し、なお且つチタン中に固溶している酸素を実用チタンとして  $1000\text{ppm}$  以下にまで除去し得る還元剤は、アルカリ、アルカリ土類金属及び炭素（ $\text{C}$ ）の内、カルシウム（ $\text{Ca}$ ）のみである。ナトリウム（ $\text{Na}$ ）及びマグネシウム（ $\text{Mg}$ ）は十分な脱酸能力がなく、炭素（ $\text{C}$ ）はチタンと直ちに反応して炭化チタン（ $\text{TiC}$ ）を生成する。酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）のカルシウム（ $\text{Ca}$ ）還元は、 $[\text{O}]_{\text{Ti}}$  を、チタン中の固溶酸素として、次の（4）式及び（5）式の反応に要約される：

取り、チタン粒子に付着するカルシウム分を希塩酸で溶出除去した後、更に水洗して乾燥する。

【0022】（ハ）第3の工程（ステップS13）：第2工程で回収された粒状チタンは、ステップS3で、プレス機で圧縮形成する。更に、ステップS4で、電子ビーム溶解によりチタンインゴットにする。あるいは加圧成形した後焼結により電極棒をつくり、アーク溶解によりチタンインゴットとする。上記の加圧成形法としては真空加圧成形法が、又、焼結法として通電加熱法が、更にアーク溶解法としては消耗型電極方式の真空アーク溶解法がそれぞれ有利に適合する。

【0023】（ニ）なお、第2工程においてチタンを除いた水酸化カルシウム懸濁の塩化カルシウム水溶液は、ステップS5で、低温熱源により蒸発乾固して塩化カルシウムと酸化カルシウムの混合物（塩）として回収し、第1工程に循環使用する。

【0024】図2は、第1の実施の形態に係る金属チタンの精錬装置の概略を説明するための模式図である。図2に示す精錬装置（還元・脱酸装置）は、熔融塩化カルシウム（ $\text{CaCl}_2$ ）浴17中に電解領域と酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）の還元領域を共存させてチタン精錬を行う。このため、塩化カルシウム（ $\text{CaCl}_2$ ）と酸化カルシウム（ $\text{CaO}$ ）とからなる熔融塩17を収納する還元容器（ステンレス製容器）8、この還元容器（ステンレス製容器）8を収納する気密容器（16、9）、この気密容器（16、9）に設けられ、気密容器（16、9）の内部に不活性ガス（アルゴンガス）を導入するガス導入手段（4、5）、還元容器（ステンレス製容器）8の内部の熔融塩17に挿入されるグラファイト陽極板18及び鉄製陰極板19とを有する。気密容器（16、9）は、ステンレス製容器8を収納するアルミナ製容器16と、このアルミナ製容器16の開口部を閉じるステンレス製蓋9とで構成されている。ガス導入手段（4、5）

は、ステンレス製蓋9に設けられたアルゴンガス導入口4及びアルゴンガス排出口5で構成されている。更に、アルミナ製容器16の下部の周辺には、塩化カルシウム浴(熔融塩)17を加熱する電気炉発熱体1が配置されている。又、塩化カルシウム浴17の温度を測定するために、ステンレス製蓋9の開口部からステンレス製容器8の近傍まで挿入された熱電対12を備えている。更に、第1の実施の形態に係る金属チタンの精錬装置は、塩化カルシウム浴17の内部に、モリブデン製容器20を挿入している。モリブデン製容器20の内部には、酸化チタン粉末21が収納されている。

【0025】グラファイト陽極板18には鉄製リード線23aが、鉄製陰極板19には鉄製リード線23bが、モリブデン製容器20には鉄製リード線23cが接続されている。鉄製リード線23a、23bを介して、直流電源24により、グラファイト陽極板18と鉄製陰極板19との間に電解電圧が印加される。電解電圧は、例えば、2.9Vとすればよい。更に、鉄製リード線23c及び23dにより、モリブデン製容器20及びステンレス製容器8が、鉄製陰極板19と同電位になっている。ステンレス製蓋9には、塩化カルシウム浴17の内部を観察する覗き窓25、塩化カルシウム浴17の液面レベルを測定する液面センサー26が設けられている。

【0026】図2に示す金属チタンの精錬装置を用いて、以下のようにして金属チタンが回収出来る。

【0027】(イ) 先ず、950gの熔融塩中にあらかじめ60gの酸化カルシウム(CaO)を混合し熔融塩(塩化カルシウム浴)17を用意する。そして、この塩化カルシウム浴(熔融塩)17中に、100×50×15mmのグラファイト陽極板18と60×50×5mmの鉄製陰極板19を40mmの間隔で垂直に差込み、陰極板19の背後に20gの酸化チタン粉末21を入れたモリブデン製容器20を浸漬する。

【0028】(ロ) 次に、アルゴンガス導入口4及びアルゴンガス排出口5を介して、アルミナ製容器16の内部にアルゴンガスを流動させる。この状態で、覗き窓25からグラファイト陽極板18近傍におけるCO-CO<sub>2</sub>ガス気泡22の放出を観察しながら、900℃の温度で電解・還元を行う。

【0029】(ハ) 電解・還元を3時間継続した後、炉冷する。炉冷した後、試料を取り出して水洗と希塩酸洗浄を施す。更に、試料を乾燥して、金属チタンが回収される。

【0030】本発明の第1の実施の形態に係る酸化チタンの還元・脱酸方法によって、得られたチタンの中の酸素を定量したところ910ppmであった。

【0031】図3は、図2の要部を示す図で、本発明の第1の実施の形態に係る金属チタンの精錬方法の原理を示す。900℃から1000℃の温度範囲で熔融塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)中にはカルシウム(Ca)が2

～3重量%溶解し、更に還元・脱酸反応で副生成する酸化カルシウム(CaO)も10重量%溶解し得る(図4及び図5の状態図)ので均一液相の強還元性熔融塩46となる。

【0032】図3に示す装置において、還元容器33に収納された、この強還元性熔融塩46に酸化チタン粉末21を投入口28から投入すると、還元媒体である溶質カルシウム(Ca)により還元・脱酸される。図3の還元容器33は、図2のステンレス製容器8に対応する。更に、副生成する酸化カルシウム(CaO)は、直ちに熔融塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)中に溶け込んで固体チタン(Ti)47が析出して沈降分離する。この強還元性熔融塩46を維持するために、グラファイト陽極板18と鉄陰極板19の間に直流電源24を用いて、電解電圧を印加し、電解を行う。

【0033】溶質酸化カルシウム(CaO)を分解してグラファイト陽極板18から一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)ガス気泡22を発生させ、陰極板19からカルシウム(Ca)が熔融塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)中に溶け出して還元・脱酸で消費する量を補う。なお、電解は2価のカルシウムイオンCa<sup>2+</sup>を1価のカルシウムイオンCa<sup>+</sup>に還元するためのもので、この1価のカルシウムイオンCa<sup>+</sup>が強還元性熔融塩46中を速やかに拡散し、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の還元に寄与する。

【0034】本発明の第1の実施の形態に係る金属チタンの精錬方法においては、1価のカルシウムイオンCa<sup>+</sup>が飽和濃度を越え液体カルシウム(Ca)が析出し、強還元性熔融塩46との比重差で浮上して、液体カルシウム(Ca)層をなしても、速やかに還元領域に移動させるならば差し支えない。要するに、同一還元容器33内で酸化チタンの還元と還元剤の再生を行う単一の「工程内循環」により金属チタンを作ることを原理としている。

【0035】更に詳細に、本発明の第1の実施の形態に係る金属チタンの精錬方法を説明する：

(イ) 酸化チタンの還元は、液体塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)中に存在するカルシウム(Ca)と接触して進行する。この際、副生成する酸化カルシウム(CaO)が被還元粒子付着して更なる反応の進行を阻害する。しかし、チタン(Ti)粒子の周囲には溶媒の塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)が存在するので酸化カルシウム(CaO)を溶け出させ、新たな反応面をカルシウム(Ca)に対して露出するので還元反応が速やかに進行する。

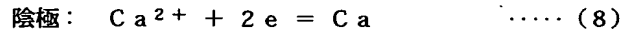
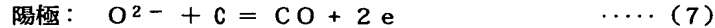
【0036】(ロ) カルシウム(Ca)イオンは通常2価Ca<sup>2+</sup>であるが、塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)中には1価で存在し、電気的中性を保つために自由電子eが共存している。したがって、酸化チタンの塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)中での還元反応は、(4)式ではなく、正確には次式(6)で表される：



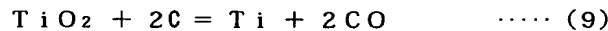
つまり、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の還元媒体は、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) に溶け込んだ1価のカルシウムイオン  $\text{Ca}^{+}$  と自由電子  $\text{e}$  である。

(ハ) 金属チタンが純粋のカルシウム ( $\text{Ca}$ ) 及び酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) と共存して平衡状態にあるとき、チタン ( $\text{Ti}$ ) 中に溶け込む酸素の平衡濃度は図4の通りである。この酸素濃度は、純粋カルシウム ( $\text{Ca}$ ) (活量  $a_{\text{Ca}} = 1$ ) によるチタン ( $\text{Ti}$ ) の脱酸素限界を表しており、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を純粋カルシウム ( $\text{Ca}$ ) で還元したときの到達酸素濃度である。図4に示すように、1000℃では500ppm以下である。溶解塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 中においてカルシウム ( $\text{Ca}$ ) が飽和溶解度をを超えて一部が液体で析出浮上し、純粋のカルシウム ( $\text{Ca}$ ) 独立相として存在するとき、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) が還元されて副生成する酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) が塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) で希釈されると、その濃度の関数として生成チタン ( $\text{Ti}$ ) 中の到達酸素濃度は図5のように変化する。なお、図5では、カルシウム ( $\text{Ca}$ ) の酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) に対する希釈度を活量比  $r (= a_{\text{Ca}} / a_{\text{CaO}})$  で表している。図5に示すように、活量比  $r$  の増大と共にチタン ( $\text{Ti}$ ) 中の酸素濃度は大きく低下する。

【0037】 (ニ) 塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 中の \*

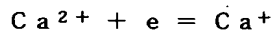


これらの式を加え合わせると、次に示す総括反応式

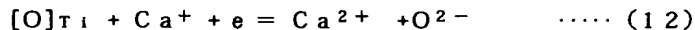
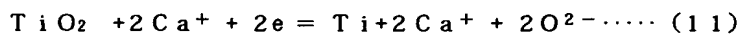


即ち、金属精錬の主流であるところの酸化物の炭素還元である。

【0039】 図7は本発明の精錬反応の機構を図示したものである。図7中の①は、還元のために投入口28a, 28bから投入する酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) である。塗料・顔料用に用いられる酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は平均粒径が1μm以下の白色微粒子からなり、粒度が精密に調整され、光学的表面処理を施した高純度の高級※



で生成される1価のカルシウムイオン  $\text{Ca}^{+}$ 、自由電子  $\text{e}$  が溶け込んでいる。更に、この溶媒中には、図7中に★



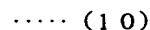
により生成する酸素イオン  $\text{O}^{2-}$  が溶け込んでいる。図7中の③は、非消耗式鉄陰極板19上の還元反応であり、電子  $\text{e}$  は非消耗式鉄陰極板19から供給される。電解は塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) の分解電圧以下の直流電圧で行う。溶融塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 中へ溶け込むカルシウム ( $\text{Ca}$ ) が飽和溶解度に達すると純粋カルシウム ( $\text{Ca}$ ) が析出しはじめる。図7中の④は、消耗式グラファイト陽極板18上で酸素イオン  $\text{O}^{2-}$  と反応して生成する  $\text{CO}-\text{CO}_2$  混合ガスである。

\*酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) は消耗型グラファイト陽極板18と鉄陰極板19の間で電解され、陰極板19近傍で塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) に溶け込んだカルシウム ( $\text{Ca}$ ) 若しくは純粋のカルシウム ( $\text{Ca}$ ) と共存するカルシウム ( $\text{Ca}$ ) 飽和の塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) が作られる。この理論分解電圧  $E^\circ$  は温度の関数として図6で表される。本発明の第1の実施の形態に係る酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) の電解は、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 中の酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) における2価のカルシウムイオン  $\text{Ca}^{2+}$  を1価のカルシウムイオン  $\text{Ca}^{+}$  に還元して塩化カルシウム浴17中に拡散せしめ、カルシウム ( $\text{Ca}$ ) 飽和濃度近くにすることを目的としており、必ずしも純粋カルシウム ( $\text{Ca}$ ) をつくるためのものではない。しかし、電解によるカルシウム ( $\text{Ca}$ ) の生成速度が酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の還元によるカルシウム ( $\text{Ca}$ ) の消耗速度を上回る場合、液体カルシウム ( $\text{Ca}$ ) の析出も起こり得るが、特に不都合はない。

【0038】 (ホ) 本発明の第1の実施の形態に係る金属チタンの精錬方法による精錬容器内の反応は(4)式若しくは(6)式で示した還元反応と、以下の2つの式(7)及び(8)で示す電解反応の合計3つの式で表現することができる：

(9)に要約される：

※品であるが、金属チタン還元用の酸化チタンは粒度の調整を要しない他、純度は99.7重量%程度で安価なものを使用する。図7中の②は、溶媒となる溶融塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) である。塩化カルシウムの融点は770℃で、蒸気圧は塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2$ ) よりはるかに低い。この塩化カルシウム溶媒中には電解領域の非消耗式鉄陰極板19上での③の反応：



★示した⑤、⑥、⑦における酸化チタンの還元・脱酸素反応：

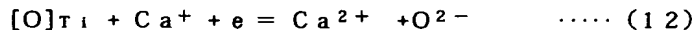
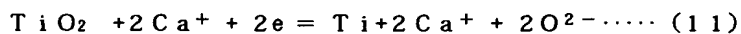


図7中の⑤は、(11)式で示される酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) が溶媒塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 中に溶け込んでいる1価のカルシウムイオン  $\text{Ca}^{+}$  と電子  $\text{e}$  によって行われる還元反応である。酸素は酸素イオン  $\text{O}^{2-}$  となって溶媒中に溶け込む。図7中の⑥は、(12)式で示される酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の還元により生成する金属相に固溶している酸素  $[\text{O}]\text{Ti}$  を取り除く脱酸素反応である。図7中の⑦は、鉄製還元容器 (反応容器) 3の底部における(12)式で示す脱酸素反応を示す。鉄



製還元容器（反応容器）33の底部においては、堆積する金属チタン層が非消耗式鉄陰極板19と等電位の鉄製還元容器（反応容器）33から供給される電子 $e$ と溶媒中の1価のカルシウムイオン $Ca^{+}$ と反応して固溶酸素 $[O]_{Ti}$ が取り除かれる。

【0040】（第2の実施の形態）図8に示す本発明の第2の実施の形態に係る精錬装置（還元・脱酸装置）は、酸化チタン（ $TiO_2$ ）と塩化カルシウム（ $CaCl_2$ ）の混合試料15を気体カルシウム（ $Ca$ ）により還元する装置である。図8においては、気体のカルシウム（ $Ca$ ）により酸化チタンを還元・脱酸するために、酸化チタン（ $TiO_2$ ）と塩化カルシウム（ $CaCl_2$ ）の混合試料15及びカルシウム粒14を還元・脱酸容器（ステンレス製容器）8に内蔵し、これを不活性ガス（アルゴンガス）雰囲気中で加熱する。

【0041】このため、第2の実施の形態に係る精錬装置（還元・脱酸装置）は、還元・脱酸容器（ステンレス製容器）8、この還元・脱酸容器8を収納する気密容器（2、3）、気密容器（2、3）に設けられた不活性ガス（アルゴンガス）導入手段（4、5）、この還元・脱酸容器8の上部を覆う蓋59、この還元・脱酸容器8内に載置された酸化チタン（ $TiO_2$ ）粉末21と塩化カルシウム（ $CaCl_2$ ）との混合試料15を収納する上段の皿13a、カルシウム粒14を収納する下段の皿13b、混合試料15及びカルシウム粒14を加熱する加熱手段（電気炉発熱体）1とを有する。気密容器（2、3）は、一端を封じた耐熱鋼製気密容器本体2と、耐熱鋼製気密容器本体2の他端を閉じる容器扉3とで構成されている。即ち、ステンレス製容器（還元・脱酸容器）8は、一端を封じた耐熱鋼製気密容器本体2の内部に配置されている。収納されるステンレス製容器8の大きさを、例えば、内径50mm、高さ80mmとすれば、耐熱鋼製気密容器本体2は、内径350mm、長さ720mm程度にすればよい。ステンレス製容器8は、電気炉発熱体1の均熱部に位置するように、耐熱鋼製気密容器本体2の内部に配置されている。

【0042】不活性ガス導入手段（4、5）は、耐熱鋼\*

\*製気密容器本体2に設けられたアルゴンガス導入口4及びアルゴンガス排出口5とで構成されている。不活性ガス導入手段（4、5）により、混合試料15及びカルシウム粒14は、アルゴンガス雰囲気中で加熱される。

【0043】図8に示すように、ステンレス製容器8とステンレス製蓋59との密閉性を高めるため、ステンレス製容器8の上部開口部端面（接着面）には、テーパ加工を施し、ナイフエッジのような形状にしている。

【0044】ステンレス製容器8の下部には、ステンレス製底板6が配置され、ステンレス製蓋59の上部には、ステンレス製上板7が配置されている。このステンレス製底板6及びステンレス製上板7は、ボルト10及びナット11で、ステンレス製容器8及びステンレス製蓋59を上下から圧着し、ナイフエッジ形状の上部開口部端面をステンレス製蓋59に密着させ、カルシウム（ $Ca$ ）蒸気がステンレス製容器8の外へ漏れることを極力防止している。還元温度はステンレス製容器8の真横に設置したアルメル・クロメル熱電対12を用いて $\pm 10^{\circ}C$ の精度で測定する。

【0045】高温では酸化チタン（ $TiO_2$ ）と塩化カルシウム（ $CaCl_2$ ）の間に相互溶解度は無いので、上部の液体塩化カルシウム（ $CaCl_2$ ）、下部の固体酸化チタン（ $TiO_2$ ）粒子層の2層に分かれ、酸化チタン（ $TiO_2$ ）は液体の塩化カルシウム（ $CaCl_2$ ）によって完全に覆われ、気相と遮断される。下段の皿13bの溶解カルシウム（ $Ca$ ）からカルシウム（ $Ca$ ）蒸気がステンレス製容器8を充填し、液体塩化カルシウム（ $CaCl_2$ ）に溶け込み酸化チタン（ $TiO_2$ ）を還元する。所定の温度及び反応保持時間の後、炉冷し、混合試料15を取り出して水洗及び希塩酸洗浄を行う。更に、その後還元された金属チタンを回収して乾燥する。

【0046】回収された金属チタンの酸素を定量した結果（酸素分析値）を、表1に還元条件と共に示す。

【0047】

【表1】

実験番号	試料重量(g)		還元温度 ( $^{\circ}C$ )	還元時間 (hr)	酸素濃度 (質量%)
	$TiO_2$	$CaCl_2$			
No.1	4.6	0	950	24	1.883
No.2	4.6	100	950	1	0.127
No.3	4.6	100	950	3	0.085

表1における実験番号No.1のように塩化カルシウムを用いなくて酸化チタンを還元する場合、酸化チタンはカルシウム（ $Ca$ ）蒸気により直接還元されるにもかかわらず、チタン中の酸素量は十分低下していない。一方、実験番号No.2、実験番号No.3のように塩化カルシウム

（ $CaCl_2$ ）中に溶け込んだカルシウム（ $Ca$ ）で還元・脱酸すると、得られたチタン中の酸素濃度レベルは時間と共に急激に低下している。塩化カルシウム（ $CaCl_2$ ）を用いなくて還元するとき、酸化チタン（ $TiO_2$ ）を還元して副生成する酸化カルシウム（ $CaO$ ）がチ

タン (Ti) 粒子表面を覆い、更なるカルシウム (Ca) 蒸気の侵入を阻害するのに対して、液体塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) がチタン (Ti) 粒子の周囲に存在すると、副生成酸化カルシウム (CaO) をその中に溶かし込み、カルシウム (Ca) と直接反応を妨げないためであると考えられる。

【0048】(第3の実施の形態) 酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) の連続還元に対しては、カルシウム (Ca) を含む塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) の連続的な供給が必要である。図9は本発明の第3の実施の形態に係る精錬装置 (連続電解・還元装置) の構造の概略を説明する模式的な断面図である。

【0049】第3の実施の形態に係る精錬装置 (連続電解・還元装置) は、還元浴35を収納する鉄製還元容器33の内部に鉄製電解浴容器32を配置している。そして、この鉄製電解浴容器32の内部に電解浴38が収納した2重容器構造である。更に、2重容器構造を構成する鉄製還元容器33及び鉄製電解浴容器32は、ステンレス鋼製反応容器 (気密容器) 31の内部に配置されている。ステンレス鋼製反応容器 (気密容器) 31の上部開口部には、ステンレス製蓋9が設けられている。

【0050】このステンレス製蓋9には、電解浴38に添加する塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) と酸化カルシウム (CaO) の混合試料15の投入口27、還元浴35に添加する酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) 投入口28、アルゴンガス導入口4、アルゴンガス排出口5、電解浴38のグラファイト陽極板18から発生するCO-CO<sub>2</sub>混合ガス気泡22の排出口29が設けられている。排出口29には、CO-CO<sub>2</sub>ガス排出管30が接続され、CO-CO<sub>2</sub>ガス排出管30は電解浴38の近傍まで導かれている。CO-CO<sub>2</sub>ガス排出管30の頭部に混合試料15の投入口27が設けられ、投入口27は、ステンレス製蓋9を貫通する陽極リード管兼塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>)・酸化カルシウム (CaO) 混合試料投入管39に接続されている。陽極リード管兼混合試料投入管39の先端にグラファイト陽極板18が接続されている。陽極リード管兼混合試料投入管39を囲んで、ステンレス製蓋9を貫通する陰極リード管46が配置され、陰極リード管46の先端に鉄製陰極板19が接続されている。ステンレス製蓋9と陰極リード管46との間は、絶縁体62により電気的に絶縁されている。陰極リード管46の上部端部を閉じる蓋71を貫通して、CO-CO<sub>2</sub>ガス排出管30が設けられ、密閉構造を構成している。蓋71とCO-CO<sub>2</sub>ガス排出管30との間は、絶縁体61により電気的に絶縁されている。CO-CO<sub>2</sub>ガス排出管30の上部端部を閉じる蓋72を貫通して、陽極リード管兼混合試料投入管39が設けられ、密閉構造を構成している。陽極リード管兼混合試料投入管39と蓋72との間は、絶縁体63により電気的に絶縁されている。

【0051】酸化チタン投入口28には、ステンレス製

蓋9を貫通する酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) 投入管40が接続され、酸化チタン投入管40は、還元浴35の液面近傍まで導かれている。アルゴンガス導入口4には、ステンレス製蓋9を貫通するアルゴンガス導入口36が接続され、アルゴンガス導入口36は鉄製還元容器33の底部近傍まで導かれている。ステンレス製蓋9には、更に熱電対12を収納する熱電対保護管47が貫通し、熱電対12は鉄製還元容器33に収納された還元浴35の液面近傍まで導かれている。還元浴35の内部には、還元浴攪拌装置34が設けられ、ステンレス製蓋9の上方から駆動出来るように構成されている。陽極リード管兼混合試料投入管39と陰極リード管46との間には、直流電源 (図示省略) が接続される。

【0052】図9に示す第3の実施の形態に係る精錬装置 (連続電解・還元装置) においては、以下のように、連続電解・還元がなされる：

(イ) 先ず、アルゴンガス導入口4及びアルゴンガス排出口5を用いて、ステンレス鋼製反応容器 (気密容器) 31の内部をアルゴンガスで置換する。このアルゴンガス雰囲気中で、投入口27を介して、鉄製電解浴容器32の内部に、塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) と酸化カルシウム (CaO) の混合試料15を投入する。そして、電解浴容器32と還元容器33を、図示を省略した加熱装置により、900℃の温度に保持される。

【0053】(ロ) 図示を省略した直流電源を用いて、グラファイト陽極板18と鉄製陰極板19との間に電解電圧を印加し、塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) を電気分解する。電気分解により得られる含カルシウム (Ca) 溶融塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) は、電解浴容器32から溢流 (オーバーフロー) 37によって下部に設置した還元容器33に供給される。この溢流量は陽極リード管兼混合試料投入管39を通して連続的に電解浴容器32に追加される塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) と酸化カルシウム (CaO) の混合試料15の量によって決まる。

【0054】(ハ) 還元容器33においては、電解浴容器32から溢流供給される含塩化カルシウム浴を攪拌装置34で攪拌しながら、酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) が投入管40を通して連続的に供給され、混合される。

【0055】(ニ) この結果、還元容器33内で、酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) は、溶融塩化カルシウムの中のカルシウムイオンCa<sup>+</sup>及び電子eにより還元・脱酸され、金属チタンを生成する。このような操作を、例えば、3時間継続し、還元容器33内に、所望の量の金属チタンが堆積する。

【0056】(ホ) その後、炉冷し、還元容器33を水中に浸漬して塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) 分を溶出させ、懸濁する水酸化カルシウムと沈降する金属チタン粒子を分離する。金属チタン粒子は、更に希塩酸で洗浄、水洗及び乾燥して回収する。図9に示す第3の実施の形態に係る精錬装置 (連続電解・還元装置) によって、得

られた金属チタン粒子の酸素濃度を測定したところ、1013ppmであった。

【0057】（第4の実施の形態）チタンの連続精錬においては、連続的に還元され生成する金属チタンを連続的に還元容器33から外部へ取り出す必要がある。

【0058】図10に示すように、本発明の第4の実施の形態に係る精錬装置（連続還元・排出装置）は、還元浴35を収納する鉄製還元容器33と、排出機構（41, 43）とを主要部とする。鉄製還元容器33は、円筒の還元反応部と、チタン（Ti）が堆積する円錐部とからなり、ステンレス製反応容器（気密容器）31に収納されている。還元反応部における還元浴35の中で還元されたチタンは比重差で沈降し、鉄製還元容器33の下部に堆積し、チタンスラリー堆積部42となる。このチタンスラリー堆積部42は熔融塩化カルシウム（CaCl<sub>2</sub>）を含むので全体として流動性のあるスラリーを形成し、重力で下降し得る。流動性のあるスラリーを排出させるための排出機構（41, 43）は、鉄製還元容器33の底部に設けられ、この底部の開口を開閉する排出ストッパー43と、この排出ストッパー43を回転及び上下方向移動させるストッパー駆動装置41とから構成されている。ストッパー駆動装置41は、モーター駆動及び手動機能を有し、ステンレス製蓋9の上方に配置されている。

【0059】ステンレス製反応容器（気密容器）31の上部フランジには、ステンレス製蓋9が接続され、ステンレス製反応容器（気密容器）31の下部フランジには、ステンレス製反応容器底部（気密容器）51が接続されている。ステンレス製反応容器31、ステンレス製反応容器底部51及びステンレス製蓋9とで、気密容器が構成されている。ステンレス製反応容器31は観察窓取付ポート52を有し、観察窓取付ポート52には、排出ストッパー43の状態を観察する排出機構観察窓44が設けられている。ステンレス製反応容器（気密容器）31の周りには、鉄製還元容器33部と排出ストッパー43とをそれぞれ別々に加熱し、異なった温度に保持が可能な外部ヒータ（図示省略）が装備されている。

【0060】ステンレス製蓋9には、投入口28、アルゴンガス導入口4、アルゴンガス排出口5が設けられている。又、観察窓取付ポート52にもアルゴンガス導入口4が設けられている。ステンレス製反応容器底部（気密容器）51には、還元生成物受け入れ用ステンレス製水冷容器45が載置されている。投入口28は、ステンレス製蓋9に設けられ、還元浴35の表面近傍まで導かれた導入パイプの上部のY型分岐からなり、導入パイプを利用して、還元浴攪拌装置34が設けられている。

【0061】第4の実施の形態に係る精錬装置（連続還元・排出装置）の操作は以下のようにすればよい。

【0062】（イ）まず、鉄製還元容器33の底部の排出ストッパー43を閉じ、アルゴンガス導入口4からア

ルゴンガスを導入し、鉄製還元容器33の内部をアルゴンガス雰囲気とする。

【0063】（ロ）アルゴンガス雰囲気とした後、外部ヒータ（図示省略）を用いて、鉄製還元容器33を塩化カルシウム（CaCl<sub>2</sub>）の融点以上の900℃に、チタンスラリー堆積部42の温度を融点以下の700℃に保持する。

【0064】（ハ）しかる後、投入口28から塩化カルシウム（CaCl<sub>2</sub>）を鉄製還元容器33内部に投入する。塩化カルシウム（CaCl<sub>2</sub>）は、管壁を伝って下降し、チタンスラリー堆積部42で凝固する。この凝固層はその上に乗る還元浴35の維持をより確かなものとする。塩化カルシウム浴が所定量蓄積された後、カルシウム（Ca）を飽和濃度以下の量添加し還元浴35とする。

【0065】（ニ）次に、還元浴35を攪拌装置34で攪拌しながら投入口28を通して酸化チタン（TiO）を連続的に添加する。

【0066】（ホ）所定量の添加が終了した時点から10時間経過後、外部ヒータ（図示省略）を用いてチタンスラリー堆積部42の温度を徐々に上げ、塩化カルシウム（CaCl<sub>2</sub>）の融点を越えたとき、ストッパー駆動装置41を作動させ、排出ストッパー43を開くと、還元・生成された金属チタンの排出落下が始まり、反応容器底部（気密容器）51に設置している水冷ステンレス製容器8内に、金属チタンが凝固して蓄積される。

【0067】

【発明の効果】金属チタンの精錬方法及び精錬装置によれば、純度が比較的低く、安価な酸化チタンを用いて、より安価に高純度金属チタンを提供出来る。

【0068】更に、連続的な原料の挿入及び排出が可能で、生産性の高く量産に適した金属チタンの精錬方法及び精錬装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る金属チタンの精錬方法の工程を示すフローチャートである。

【図2】本発明の第1の実施形態に係る金属チタンの精錬装置の構造の概略を説明する模式的な断面図である。

【図3】本発明の第1の実施の形態に係る金属チタンの精錬方法により金属チタンを連続的に製造する原理を説明するための模式的な断面図である。

【図4】Ca-CaO共存下におけるβチタン中の平衡酸素濃度を示す図である。

【図5】熔融塩化カルシウム（CaCl<sub>2</sub>）中におけるカルシウム（Ca）の活量と酸化カルシウム（CaO）の活量に対するチタン中の平衡酸素濃度を示す図である。

【図6】熔融塩化カルシウム（CaCl<sub>2</sub>）中の酸化カルシウム（CaO）の活量と酸化カルシウム（CaO）の理論分解電圧の関係を示す図である。

【図7】本発明の精錬反応の機構を示す図である。

【図8】本発明の第2の実施形態に係る金属チタンの精錬装置の構造の概略を説明する模式的な断面図である。

【図9】本発明の第3の実施形態に係る金属チタンの精錬装置の構造の概略を説明する模式的な断面図である。

【図10】本発明の第4の実施形態に係る金属チタンの精錬装置の構造の概略を説明する模式的な断面図である。

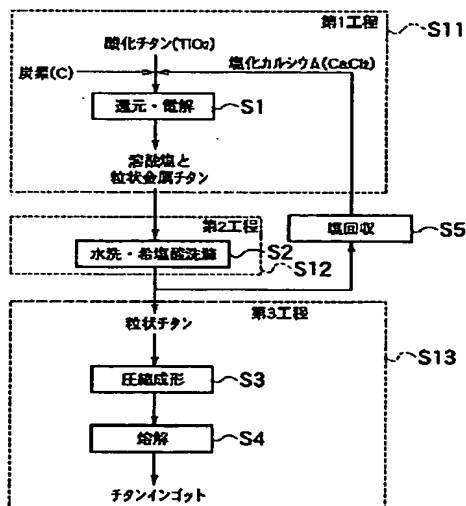
【図11】従来の金属チタンの精錬方法であるクロール法を説明するためフローチャートである。

【符号の説明】

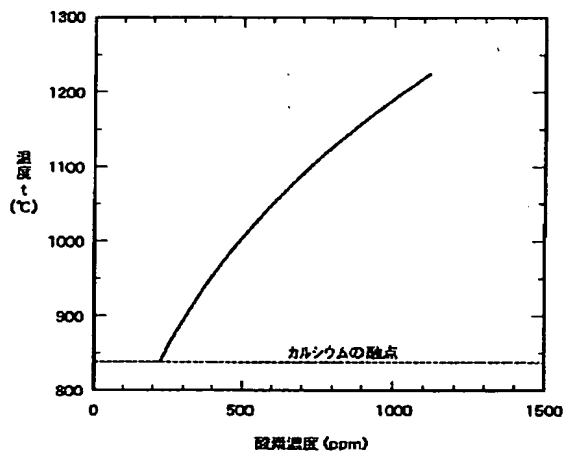
- 1 電気炉発熱体（加熱手段）
- 2 気密容器本体（気密容器）
- 3 容器扉（気密容器）
- 4 アルゴンガス導入口（ガス導入手段）
- 5 アルゴンガス排出口（ガス導入手段）
- 6 ステンレス製底板
- 7 ステンレス製上板
- 8 ステンレス製容器
- 9 ステンレス製蓋（気密容器）
- 10 ボルト
- 11 ナット
- 12 熱電対
- 13 a 上段の皿（モリブデン製皿）
- 13 b 下段の皿（モリブデン製皿）
- 14 カルシウム粒
- 15 酸化チタンと塩化カルシウムの混合試料
- 16 アルミナ製容器（気密容器）
- 17 塩化カルシウム
- 18 グラファイト陽極板
- 19 鉄製陰極板

- 20 モリブデン製容器
- 21 酸化チタン粉末
- 22 CO-CO<sub>2</sub> ガス気泡
- 23 a, 23 b, 23 c, 23 d 鉄製リード線
- 24 直流電源
- 25 覗き窓
- 26 液面センサー
- 27 混合試料の投入口
- 28 酸化チタン投入口
- 29 CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス気泡の排出口
- 30 CO-CO<sub>2</sub> ガス排出管
- 31 ステンレス製反応容器（気密容器）
- 32 鉄製電解浴容器
- 33 鉄製還元容器
- 34 還元浴攪拌装置
- 35 還元浴
- 36 アルゴンガス導入口
- 37 溢流する含Ca塩化カルシウム浴
- 38 電解浴
- 39 陽極リード管兼塩化カルシウム酸化カルシウム混合試料投入管
- 40 酸化チタン投入管
- 41 ストップパー駆動装置
- 42 チタンスラリー堆積部
- 43 排出ストップパー
- 44 観察窓
- 45 水冷容器
- 46 陰極リード管
- 47 熱電対保護管
- 50 51 反応容器底部（気密容器）
- 52 観察窓取付ポート

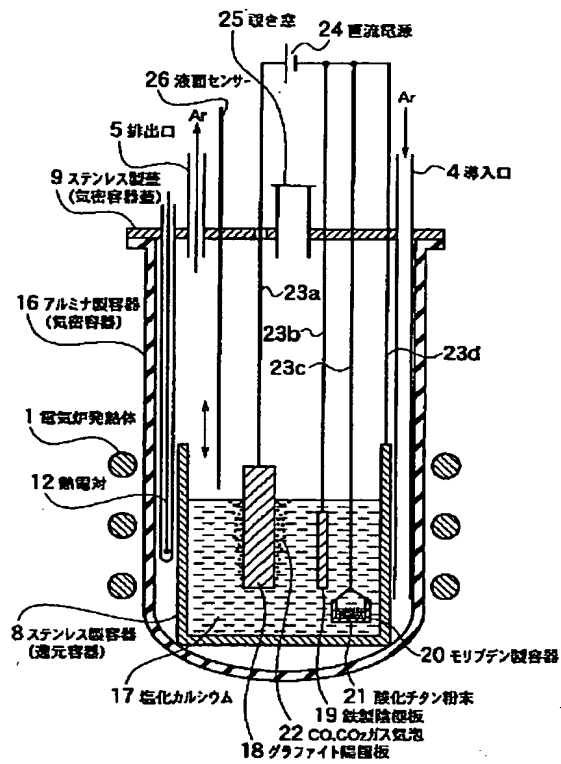
【図1】



【図4】

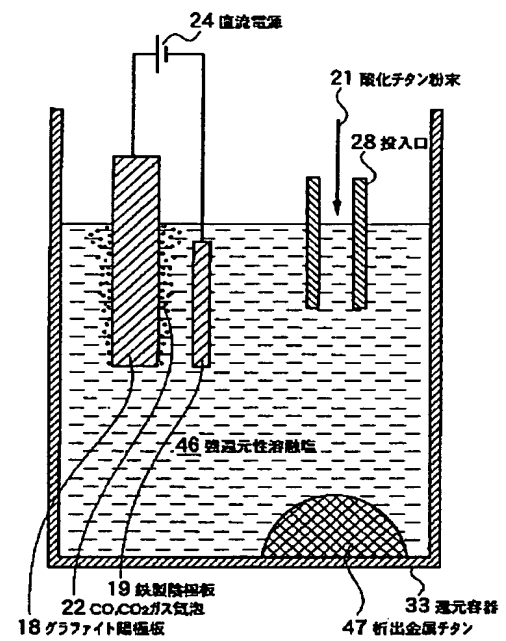


【图2】

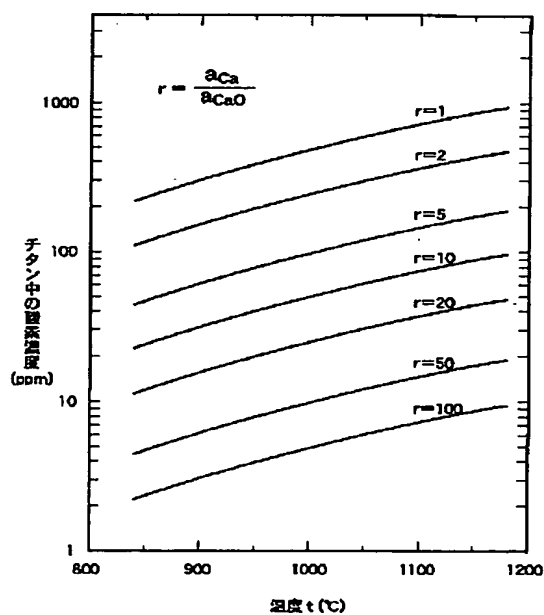


23a,23b,23c,23d: 鉄製リード線

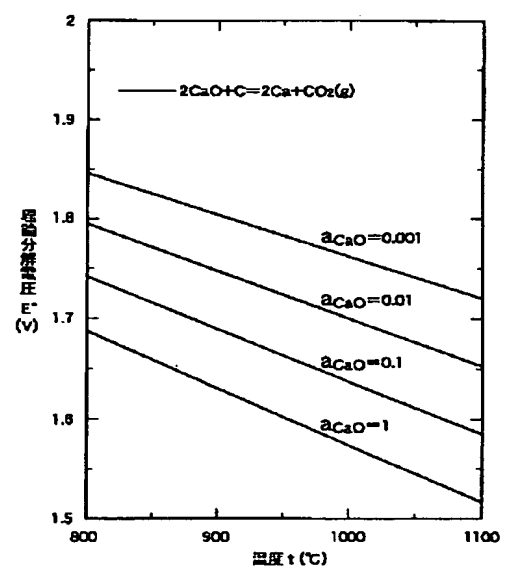
【图 3】



【图 5】



【图6】



①  $\text{TiO}_2$  28a 投入口 ④  $\text{Ca}^{2+} + e = \text{Ca}^+$  18 消耗式グラファイト電極 (1)  $\text{TiO}_2$  28b 投入口

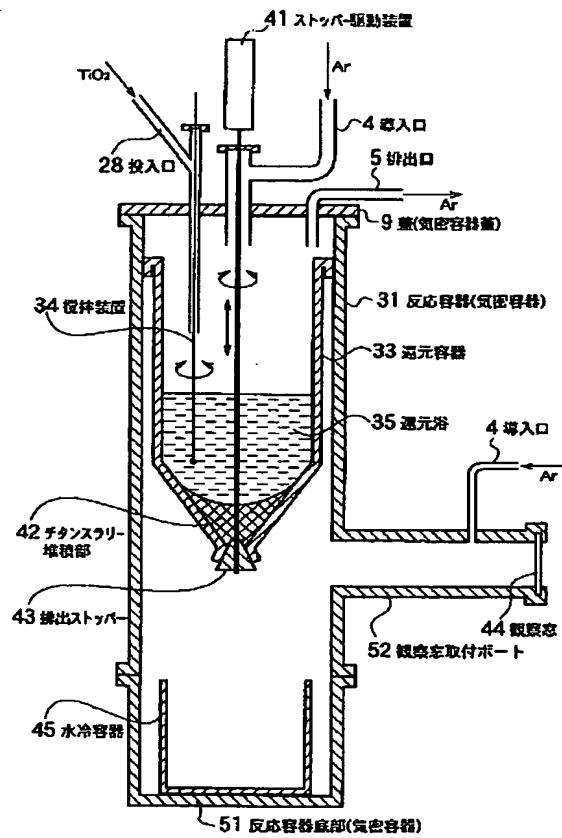
②  $\text{CaCl}_2$  ③  $\text{Ca}^{2+}$  ⑤  $\text{TiO}_2 + 2\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ti} + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{O}^{2-}$  ⑥  $[\text{O}] + \text{Ca}^{2+} + e = \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$

19 非消耗式鉄電極 ⑦  $[\text{O}] + \text{Ca}^{2+} + e = \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$  33 還元容器

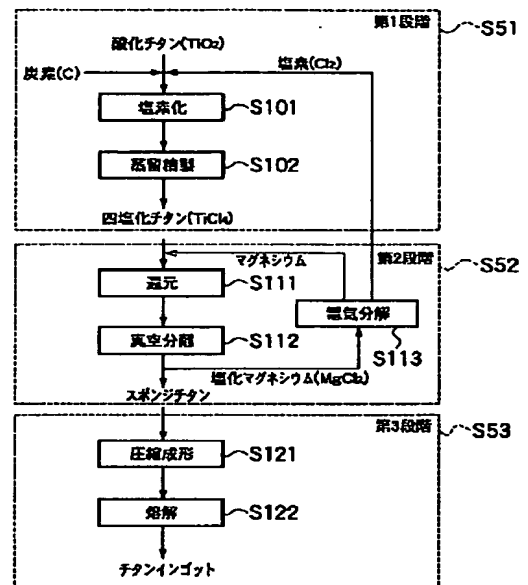
[illegible]

4 導入口  
28 投入口  
27 投入口  
29 排出口  
5 排出口  
30 CO, CO<sub>2</sub>ガス排出口  
9 蓋(気密容器蓋)  
62  
46 陰極リード管  
39 陽極リード管  
兼投入管  
40 投入管  
36 導入管  
22 CO, CO<sub>2</sub>ガス気泡  
37 溢流  
38 電解浴  
61, 63: 絶縁体  
71, 72: 蓋  
47 熱電対保護管  
12 熱電対  
31 反応容器  
(気密容器)  
18 グラファイト隔壁  
19 鉄製隔壁  
32 電解浴容器  
33 過渡容器  
34 攪拌装置  
35 過渡浴

【図10】



【図11】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K001 AA27 BA05 DA11 DA14 GA08  
 HA07 HA12  
 4K058 AA13 BA10 BA37 BB05 CB05  
 CB12 CB19 CB26 EB13 ED03  
 FA02 FA03 FC05